

aber auch durch Wasserstoffverlust in eine Leukoverbindung übergeführt werden; denn das von Nef¹⁾, sowie von Moureu und Delange²⁾ dargestellte Benzoylphenylacetylen (III) ist farblos. Ich konnte mich von dieser Tatsache auch selbst überzeugen, da Hr. Moureu die Freundlichkeit hatte, mir eine Probe seines Präparats zu übersenden.

- I. $C_6H_5 \cdot CH_2 - CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, farblos,
- II. $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, hellgelblich³⁾,
- III. $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot C_6H_5$, farblos.

Schon im Jahre 1896 habe ich darauf hingewiesen⁴⁾, daß alle Chromophore **doppelte** Bindungen enthalten⁵⁾. Die Farblosigkeit des Benzoylphenylacetylen bekräftigt nun die Ansicht, daß die Ursache der Farbe in den doppelten Bindungen zu suchen ist, denn sie wird nicht verstärkt und scheint sogar aufgehoben zu werden, wenn die doppelte Bindung in eine dreifache übergeht. Weitere Mitteilungen über Substanzen mit dreifachen Bindungen werden folgen.

Bern, Universitätslaboratorium.

234. Bror Holmberg: Esterbildung durch Massenwirkung von Anionen.

(Eingegangen am 6. April 1908; mitget. in der Sitzung von Hrn. W. Löb.)

Bei seiner Untersuchung über die Katalyse der Diazoessigestersersetzung durch das Wasserstoffion fand W. Fraenkel⁶⁾, daß die Gegenwart von Neutralsalzen, wie Chloriden, Sulfaten oder Nitraten, diese Reaktion in sehr eigentümlicher Weise beeinflusste, nämlich so, daß das Wasserstoffion verbraucht wurde, wodurch die Reaktion schließlich aufhörte, ehe noch aller Diazoessigester zersetzt worden war. Qualitativ konnte er bei Chloriden nachweisen, daß dies auch

¹⁾ Ann. d. Chem. **308**, 276 [1899].

²⁾ Bl. [3] **25**, 313 [1901] und **27**, 381 [1902].

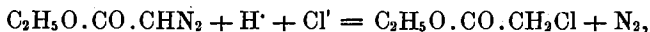
³⁾ Claisen und Claparède, diese Berichte **14**, 2464 [1881].

⁴⁾ Versuch einer Systematik der organischen Farbstoffe, Verhandlungen der Schweiz. Naturf. Ges. Zürich, 1896; Chem. Zentralbl. **1897**, I, 693.

⁵⁾ Über meine damaligen Bemühungen zur Beantwortung der Frage, ob die Gruppe $-C \equiv C-$ als Chromophor funktionieren kann, vergl. St. Oerfeld: Über einige aromatische Verbindungen mit dem Atomkomplex $C \equiv C - CO$ und über die Synthese des 2.4'-Dioxyflavons, Inauguraldissertation, Bern 1899.

⁶⁾ Ztschr. f. physik. Chem. **60**, 202 [1907].

in sehr verdünnten Lösungen wegen gleichzeitiger Bildung von Monochloressigester der Fall sein mußte, gemäß der Gleichung



also einer Reaktion, die schon Curtius¹⁾ bei seinen ersten Untersuchungen über den Diazoessigester gefunden hatte. G. Bredig und P. F. Ripley²⁾ untersuchten dann die Verhältnisse bei den Haloidsalzen eingehender und konnten so theoretisch und experimentell den Satz begründen, daß die Halogenessigester-Bildung im Verhältnis zur totalen Diazoessigester-Zersetzung um so größer ist, je größer die Konzentration des Anions ist, aber unabhängig von der ursprünglichen Konzentration des Diazoessigesters und des Wasserstoffions ist. Es ist also möglich, »die Reaktionsbahn des Diazoessigesters durch bewußte Anwendung der Iontheorie zu beeinflussen, und so z. B. sogar eine Säure, wie die Salpetersäure, durch die Gegenwart ihres Neutralsalzes zu einer Synthese mit Hilfe des Massengesetzes zu zwingen, zu der sie sonst in verdünnter, wäßriger Lösung wenig Neigung hat« (Bredig und Ripley).

Auf Vorschlag von Prof. Bredig habe ich jetzt ein paar Versuche gemacht, durch Isolierung der betreffenden Verbindungen direkt nachzuweisen, daß auch bei Nitraten und Sulfaten die Bildung von Doppelestern die Ursache des Wasserstoffionenverbrauches ist, was mir auch gelungen ist.

1. Diazoessigester und Nitrat-Ion.

30 g Diazoessigester wurden zu einer Lösung von 30 g Natronsalpeter in 100 g Wasser hinzugefügt. Dann wurde verdünnte Salpetersäure in sehr kleinen Portionen zugesetzt und das Reaktionsgemisch tüchtig geschüttelt. Die Reaktion ging ruhig vor sich unter Stickstoffentwicklung und schwacher Wärmeentwicklung, die durch Kühlung mit kaltem Wasser beseitigt wurde. Als eine neue Portion Säure nicht mehr Gasentwicklung verursachte, wurde das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der gelbliche Rückstand bei ca. 20 mm Druck destilliert. Bei 70—75° gingen 7 g farbloses Öl über (Fraktion 1), und dann stieg die Temperatur allmählich bis auf 77°, wobei 6 g erhalten wurden (Fraktion 2). Der bei dieser Temperatur nicht flüchtige Rest war sehr gering und stark gelb gefärbt. Die erste Fraktion wurde bei gewöhnlichem Druck destilliert; sie ging dabei zum größten Teil

¹⁾ Diese Berichte **17**, 955 [1884]. ²⁾ Diese Berichte **40**, 4015 [1907].

zwischen 155—160° über und bestand also hauptsächlich aus Glykolsäureester. Die Temperatur stieg dann langsam, bis bei 170° Zersetzung unter Entwicklung von nitrosen Gasen einzutreten begann. Die zweite Fraktion bestand aus einem farblosen Öl von angenehmem Geruch und $D_4^{20} = 1.235$. Ich versuchte auch, sie bei gewöhnlichem Druck zu destillieren, aber ehe noch die Flüssigkeit zu sieden begonnen hatte, trat eine Explosion ein, und die ganze Portion wurde aus dem Kölbchen herausgeschleudert, so daß nur geringe, teerartige Reste zurückblieben. Das Glykolsäureesternitrat ist früher durch direkte Esterifizierung von Glykolsäureäthylester mit Salpetersäure + Schwefelsäure von L. Henry¹⁾ dargestellt worden. Er beschreibt es als ein farbloses Öl von angenehmem Fruchtgeruch mit $D^{15} = 1.211$ und $Sdp_{752} = 180—182^\circ$ und beim Erhitzen des Dampfes heftig explodierend. Daß dieser Ester hier vorlag, dürfte also trotz des Mangels einer Analyse unzweifelhaft sein.

2. Diazoessigester und Sulfat-Ion.

80 g Glaubersalz wurden in 200 g Wasser gelöst und 20 g Diazoessigester zugefügt. Dann wurde verdünnte Schwefelsäure in kleinen Portionen zugesetzt und das Gemisch geschüttelt. Die Reaktion verlief unter sehr schwacher Wärmeentwicklung, so daß Kühlung kaum nötig war. Als eine neue Portion Säure nicht mehr Stickstoffentwicklung hervorrief, wurde die jetzt homogene Flüssigkeit mit Natriumhydroxyd genau neutralisiert und dann mit Äther extrahiert. Hierbei wurde nur etwas Glykolsäureester erhalten, denn nach Abdestillieren des Äthers und Verseifung des zurückgebliebenen Öles mit Natriumhydroxyd gab Chlorbarium nur sehr schwache Schwefelsäurereaktion. Nach der Extraktion wurde die wäßrige Lösung bei ca. 50° stark eingedunstet. Das auskrystallisierte Glaubersalz wurde abfiltriert und das ölige Filtrat mit Alkohol versetzt, wodurch das Natriumsulfat vollständig ausgefällt wurde. Nach neuem Filtrieren wurde die Flüssigkeit weiter bei derselben Temperatur eingedunstet, wobei eine weiche, schwach gelbliche Krystallmasse zurückblieb. Ausbeute an Rohprodukt 7 g. Das Salz war leicht löslich in heißem Alkohol und krystallisierte beim Erkalten in weißen, seidenglänzenden Blättern. Wie die Analysen zeigen, besteht es aus dem estersauren Salz $C_2H_5O.CO.CH_2.O.SO_2.ONa$.

0.2398 g gaben 0.0838 g Na_2SO_4 . — 0.2278 g wurden durch Erhitzen mit 20.00 ccm 0.1060-n. Salzsäure verseift, wonach die Lösung zum Neutralisieren 65.2 ccm 0.0665-n. Natronlauge verbrauchte, berechnet 66.1 ccm, und dann 0.2576 g $BaSO_4$ gab.

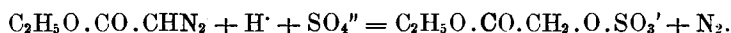
¹⁾ Ann chim. phys. [4] 28, 424 [1873].

Ber. Na 11.18, S 15.55.

Gef. » 11.33, » 15.53.

Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und bei feuchtem Wetter an der Luft zerfließlich. Die Lösung davon gibt mit Bariumsalzen in der Kälte nur sehr langsam Ausscheidung von Bariumsulfat, schneller beim Erwärmen. Die entsprechende Säure habe ich noch nicht isoliert.

Bei Zersetzung von Diazoessigester in Gegenwart von Sulfaten verläuft also neben der Glykolsäureesterbildung die Reaktion



Unter den hier gewählten Verhältnissen, wo das Sulfat immer in viel größerer Konzentration als das neu gebildete Salz anwesend ist, bekommt man kaum eine Spur von einem »neutralen« Schwefelsäureester, sondern es entstehen nur Glykolsäureester und das oben beschriebene Estersäuresalz, die beide in Lösung bleiben.

3. Quantitative Versuche über die Doppelester-Ausbeute.

Um die Menge von gebildetem Halogenessigester zu bestimmen, haben Bredig und Ripley (l. c.) diesen mit Äther ausgeschüttelt und nach Verseifung das Halogen in gewöhnlicher Weise bestimmt. Da es aber nicht möglich ist, ein ähnliches Verfahren hier anzuwenden, habe ich eine andere Methode versucht, indem ich die Menge der bei der Reaktion verbrauchten Säure bestimmte. Ich verfuhr dabei so, daß ich zu 40 ccm einer Lösung von genau bekanntem Gehalt an Salz und Diazoessigester (der »Reaktionslösung«) eine Säurelösung in Portionen von je 2 ccm zusetzte, wobei eine neue Portion erst zugefügt wurde, als die durch die vorige hervorgerufene Stickstoffentwicklung aufgehört hatte. Wenn der Ester vollständig verbraucht war, wurde der kleine Überschuß an Säure mit $\frac{1}{10}$ -n. Baryt zurücktitriert. Bei den Versuchen mit Salpeter wurde die Säurelösung aus $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure dargestellt, in welcher so viel Kaliumnitrat aufgelöst war, daß sie in Bezug auf dieses Salz gleich konzentriert wie die Reaktionslösung war. Unter solchen Umständen kann man die Nitrationskonzentration als annähernd konstant während des ganzen Versuches betrachten. Bei den Versuchen mit Sulfaten war die verwendete, ebenfalls $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure mit so viel Kaliumsulfat versetzt, daß nach Abrechnung des so gebildeten sauren Sulfates das überschüssige Neutralsalz dieselbe Konzentration wie in dem Reaktionsgemisch hatte. Wo Salpetersäure oder Essigsäure verwendet wurden, waren ihre ebenfalls $\frac{1}{10}$ -n. Lösungen mit Kaliumsulfat bis zu einer Konzentration versetzt,

die um $\frac{1}{10}$ Mol größer als die Konzentration des Sulfats in der Reaktionslösung war. Im allgemeinen wurden zwei Parallelversuche gemacht, wobei nur die Zeit bis zum Zurücktitrieren variiert wurde, wodurch nicht nur eine Kontrolle darüber erhalten wurde, daß die Reaktion wirklich zu Ende gegangen war, sondern auch die Brauchbarkeit der Methode überhaupt gezeigt wurde. Es ist so nicht möglich, gut stimmende Zahlen bei Nitraten zu erhalten, weil der Nitratglykolsäureester sich zu schnell hydrolysiert, und dies äußert sich darin, daß man scheinbar kleinere Ausbeuten an diesem Ester bekommt, je länger man mit dem Zurücktitrieren wartet.

Aus der Tabelle ist jedenfalls ersichtlich, daß man bei niedriger Temperatur und mit möglichst großer Anionenkonzentration arbeiten soll, um die günstigste Ausbeute an Doppel ester zu bekommen. Auch sieht man, daß der Satz von Bredig und Ripley auch für Sulfate

Salz	Säure	Mol im Liter		Dauer des Versuchs	Temperatur o	Doppel ester: Diazo ester
		Salz	Ester			
KNO ₃	HNO ₃	0.300	0.104	270	0	0.073
»	»	0.300	0.101	340	0	0.072
»	»	0.300	0.101	385	0	0.067
»	»	0.300	0.107	90	+ 15	0.068
»	»	0.300	0.104	60	+ 25	0.061
»	»	0.300	0.104	100	+ 25	0.053
K ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	0.300	0.102	315	0	0.204
»	»	0.300	0.102	375	0	0.203
»	»	0.300	0.101	100	+ 25	0.197
»	»	0.300	0.101	130	+ 25	0.199
»	»	0.300	0.168	110	+ 25	0.194
»	»	0.300	0.168	140	+ 25	0.194
»	HNO ₃	0.300	0.107	100	+ 25	0.200
»	»	0.300	0.107	130	+ 25	0.200
»	HO.CO.CH ₃	0.300	0.101	1100	+ 25	0.198
»	»	0.300	0.101	1110	+ 25	0.196
»	H ₂ SO ₄	0.500	0.102	110	+ 25	0.264

gültig ist. Da in den Versuchen mit Kaliumsulfat, wo das Wasserstoffion als Salpeter- bzw. Essigsäure zugesetzt wurde, höchstens 12 ccm der Säurelösung zugefügt wurden, ist die Ungenauigkeit wegen eventueller Reaktionen des Diazoessigesters mit den Nitrat- oder Acetat- ionen ohne Bedeutung. Unter Doppel ester: Diazoessig ester steht das Verhältnis zwischen gebildeten Molen Doppel ester und insgesamt zersetzten Molen Diazoessig ester. Die Zeit ist in Minuten angegeben.

Neben dem theoretischen Interesse scheinen diese Reaktionen des Diazoessigesters auch ein präparatives haben zu können, nämlich für

die Darstellung von Esterderivaten von Säuren, die in anderer Weise nicht für solche Synthesen geeignet sind. Ich beabsichtige, die Untersuchung in dieser Richtung auch noch mit anderen anorganischen Salzen fortzusetzen.

Heidelberg, Chemisches Universitätslaboratorium, April 1908.

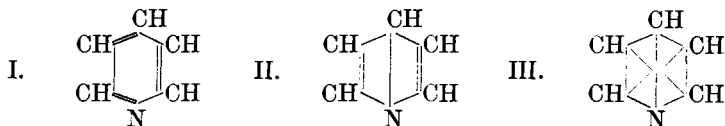
**235. Hans Th. Bucherer und Julius Schenkel:
Beiträge zur Kenntnis des Pyridins.**

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 10. April 1908.)

I. Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf Pyridin und Homologe.

Die Untersuchungen, über die wir in Kürze das Wichtigste mitteilen möchten, bilden die Vorarbeiten zu ausgedehnteren Forschungen, die für die nächste Zeit in Aussicht genommen sind. Die bisherigen Ergebnisse und die neuen, am Pyridin und seinen Derivaten festgestellten, grundlegenden Tatsachen scheinen uns, obwohl noch nicht abgerundet, ausreichendes Interesse zu bieten in Anbetracht des Umstandes, daß das Pyridin nicht nur als Produkt unserer Großindustrie, sondern, als Grundsubstanz zahlreicher Pflanzenalkaloide (nach Ansicht von Pschorr auch des Morphins und Thebains), eine außerordentlich wichtige Stellung auch in rein wissenschaftlicher Beziehung einnimmt. Von den 3 Pyridinformeln:



ist die von Körner aufgestellte (I) deshalb bemerkenswert, weil sie das Pyridin analog den Schiff'schen Basen der allgemeinen Formel $R.N:CH.R'$ als eine Anhydro-Verbindung erscheinen läßt, die man sich entstanden denken kann aus einem Amino-Aldehyd der Formel $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH=CH \\ \diagdown CH-CHO \end{matrix} NH_2$ durch eine einfache Kondensation unter Wasser-
austritt. Im allgemeinen sind offene Ketten, die den Komplex $.N:CH.$ enthalten, nicht durch besondere Beständigkeit ausgezeichnet, sondern z. B. durch Hydrolyse mehr oder minder leicht spaltbar. Demgegenüber besitzt das Pyridin bekanntlich eine auffallende Stabilität nicht